

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-350188

(43)Date of publication of application : 04.12.1992

(51)Int.Cl.

C25B 9/00

(21)Application number : 03-020913

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST

(22)Date of filing : 14.02.1991

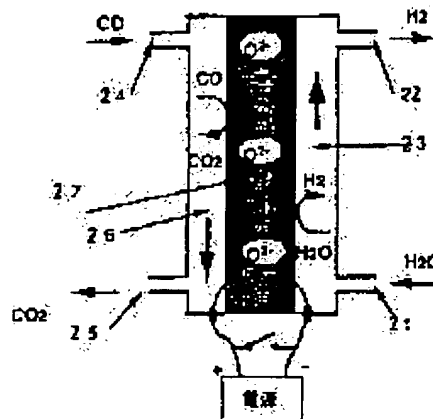
(72)Inventor : KONISHI TETSUYUKI  
NARUSE YUJI

## (54) COUNTERCURRENT ELECTROLYTIC REACTION VESSEL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To save the requisite power and to realize a high-efficiency reaction vessel by countercurrently circulating an oxidizing agent and a reducing agent on both sides of a diaphragm in the vessel.

**CONSTITUTION:** Steam is introduced into a reaction vessel from an inlet 21 and reduced in a cathodic reaction chamber 23, and hydrogen is discharged from a product outlet 22. Meanwhile, carbon monoxide as a reducing agent is introduced from an inlet 24, oxidized in an anodic reaction chamber 26 and allowed to flow in the opposite direction to the steam. The oxygen extracted from steam on the cathode is passed through an electrolyte diaphragm 27 and used to oxidize CO on the anode. At this time, although the hydrogen concn. is increased in the cathodic reaction chamber 23, oxygen moves spontaneously since there is more than the equilibrium concn. of oxygen in the anodic reaction chamber 26 at all times.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-350188

(43) 公開日 平成4年(1992)12月4日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 5 B 9/00

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-20913

(22) 出願日 平成3年(1991)2月14日

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72) 発明者 小西 哲之

茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1

日本原子力研究所那珂研究所内

(72) 発明者 成瀬 雄二

茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1

日本原子力研究所那珂研究所内

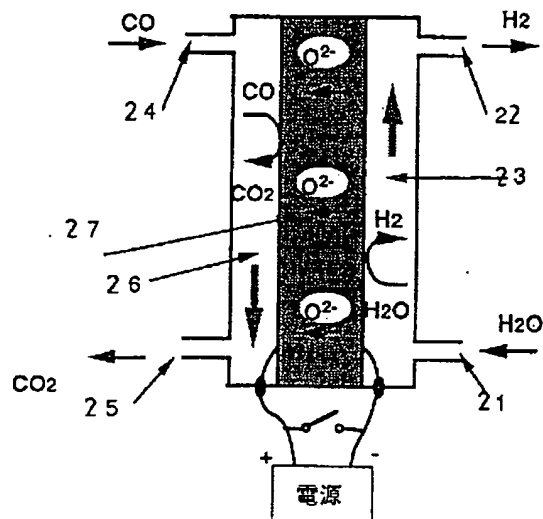
(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 向流式電解反応槽

(57) 【要約】

【構成】 電解質隔膜27を有する電解反応槽であって、槽内の隔膜27の両側の陰極反応室23および陽極反応室26に、酸化剤および還元剤を各々逆方向に向流流通させる流通系を形成する。

【効果】 高効率な酸化還元反応を、節約されたエネルギーで実施できる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質隔膜を有する電解反応槽であって、槽内の隔膜の両側に酸化剤、還元剤の反応物質を各々逆方向に向流流通させる流通系を形成してなることを特徴とする向流式電解反応槽。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、向流式電解反応槽に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、酸化還元反応を高効率で、節約した電力で電解反応として実施することのできる改良された電解反応槽に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般の酸化還元反応を行う反応装置では反応生成物が混合して得られ、また平衡反応の場合では未反応の原料も製品に混合する。これを図1として、水性ガス平衡反応を利用した水蒸気からの水素の製造を例にとって説明すると、反応器入口(1)には水蒸気と一酸化炭素が供給され、所定平衡反応の結果水蒸気の一部が還元されて水素、水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素の混合物が反応器出口(2)より製品流として得られる。反応器(3)において酸化還元反応が進行する。一方電解質を固定して隔膜として利用する電解反応装置においては、図2に例示したように、原料水蒸気は反応器入口(11)より、陰極反応室(13)へ供給され、反応器出口(12)より製品水素として流出する。水蒸気中の酸素はイオンとして固体電解質隔膜(17)中を移動し、陽極上で一酸化炭素を還元する。陽極反応室(16)には一酸化炭素が還元剤入口(14)より供給され、酸化物出口(15)より二酸化炭素が排出される。すなわち、隔膜(17)の一方の陽極上で酸化反応、他方で還元反応を行い、それぞれの反応生成物を分離した状態で得ることができる。この電解法においては、電極間に電力を供給することにより、化学平衡からは期待できない反応を行うこともできる。しかしながら、このような従来法としては、わずかに固体電解質電解槽を利用した水蒸気の電解において還元剤を使用する着想が見られるのみである。反応は熱力学的な平衡までしか自発的には進まないため、高い反応効率を得るためには、すなわち大部分の水蒸気を分解して水素にするためには、電力を電極間に供給して強制的に酸素イオンを移動しなければならない。また、きわめて高い効率を得るためには高い電解電圧が必要であり、不経済である上に、電解や電解質の酸化還元反応が起こって反応槽を損傷する恐れがある。したがって、通常は製品に未反応の水蒸気と水素の混合物が、また一方陽極側からは一酸化炭素と二酸化炭素の混合物が得られる結果となり、さらに後段での分離工程が必要であったり、原料の無駄を生じることになる。

【0003】

2

【発明が解決しようとする問題点】 この発明は、以上の通りの電解質を隔膜として利用する電解反応槽において従来装置の欠点を解消し、それぞれの酸化還元反応を高率で行う一方、必要とする電力を大幅に節減し、また電圧供給にともなう電解槽の劣化を防止することのできる改良された電解反応槽を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 この発明は、上記の課題を解決するものとして、電解質隔膜を有する電解反応槽であって、槽内の隔膜の両側に酸化剤、還元剤の反応物質を各々逆方向に向流流通させる流通系を形成してなることを特徴とする向流式電解反応槽を提供する。

【0005】 すなわち、この発明は、電解反応槽を、電解質隔膜とそれにより隔離された陽極室、陰極室の二つの細長い反応室で構成し、陰極室に酸化剤、陽極室に還元剤を逆方向に向流流通させ、イオンを自発的に電解質中を移動せしめるとともに、それぞれの反応室出口からは未反応物質を含まない高濃度の所定製品を得んとするものである。

【0006】 この発明による電解反応槽を、前述の酸素イオン導電固体電解質と水性ガス反応を例にとって図3によって説明すると、原料である水蒸気は反応槽の原料入口(21)より供給され、陰極で還元されながら陰極反応室(23)中を流れ、製品出口(22)より製品の水素として流出する。一方還元剤である一酸化炭素は、還元剤入口(24)より供給され、陽極反応室(26)で酸化されながら水蒸気と逆方向に流れ、酸化物出口(25)より放出される。陰極で水蒸気から抽出された酸素はイオンとして電解質隔膜(27)中を流れ、陽極で一酸化炭素を酸化する。このとき、陰極反応室(23)では流れに沿って水蒸気濃度が減少して水素濃度が増加するが、陰極反応室(23)に対応する部分の陽極反応室(26)には常に平衡濃度以上の一酸化炭素が存在するため、酸素の移動は陰極から陽極へ自発的に進行する。陰極反応室(23)出口においても対応する陽極上がほぼ純粋な一酸化炭素であるため、わずかな残留水蒸気も還元され、水蒸気から水素へのほぼ完全な転換が、電力を要せずして行われる。一方、対応する化学当量の一酸化炭素が陽極反応室(26)に供給されるとき、この二酸化炭素への転換もまたほぼ完全に行われる。これは理論的には化学平衡の平衡定数によらず、達成することが可能である。

【0007】 陽極と陰極は、電氣的に短絡するか、または補助電源を接続する。この回路には、反応量に応じた電流が流れる。反応が電解質の抵抗などにより十分進行しないときは外部電力を供給する必要があるが、電圧はきわめて微小ですむため消費電力は少なく、また電極や電解質の望ましくない反応による損傷の恐れは少ない。また反応が十分自発的に進行する場合は、逆にこの回路

3

から電力を取り出すことも可能である。これを積極的に利用して本装置を燃料電池とする場合、本発明の効用として、燃料及び酸化剤の利用効率が高く、つまり未利用のまま排出される燃料や酸化剤の量が減少する効果が期待できる。

【0008】この発明に使用できる電解質隔膜としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア等の酸化物、それらの複合物等の適宜なものが例示される。以下、実施例を示してさらに詳しくこの発明の電解反応槽について説明する。

【0009】

【実施例】図4に、この発明を適用した電解反応槽の実施例を示す。この例においては、電解質隔膜(37)に高温で作動する安定化ジルコニアセラミックス、電極に白金を使用し、反応として水蒸気の水素への還元と重水素の酸化を行った。反応物質(水蒸気、水素)はセラミックス管の内側および外側を流通した。水蒸気は原料入口(31)より、また、重水素は、還元剤入口(34)より導入した。陰極反応室(33)での反応によって生成した水素は製品出口(32)より回収し、重水は酸化物出口(35)より放出した。外部電力はほとんど必要としなかった。

【0010】この条件において水蒸気の水素への還元と、重水素の酸化が同時に、しかもわずかな電圧で行えることが実験的に確認された。

【0011】

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明した通り、高効率での酸化還元反応が節約された電力によって

実施される。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の一般的酸化還元反応を例示したブロック図である。

【図2】従来の電解反応槽を示したブロック図である。

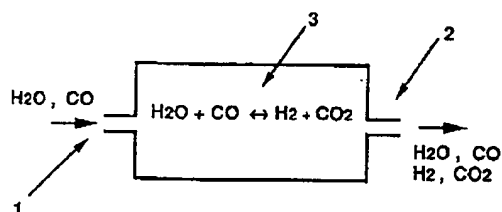
【図3】この発明の電解反応槽を例示したブロック図である。

【図4】この発明の実施例としての電解反応槽を例示したブロック図である。

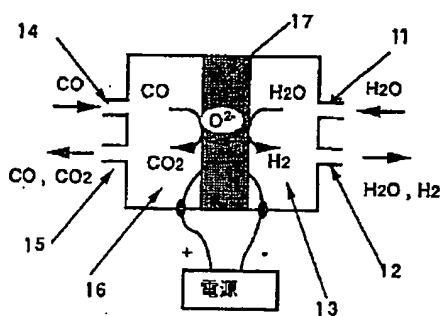
10 【符号の説明】

- 1 反応器入口
- 2 反応器出口
- 3 反応器
- 11 反応器入口
- 12 反応器出口
- 13 陰極反応室
- 14 還元剤入口
- 15 酸化物出口
- 16 陽極反応室
- 17 固体電解質隔膜
- 21, 31 原料入口
- 22, 32 製品出口
- 23, 33 陰極反応室
- 24, 34 還元剤入口
- 25, 35 酸化物出口
- 26, 36 陽極反応室
- 27, 37 電解質隔膜

【図1】



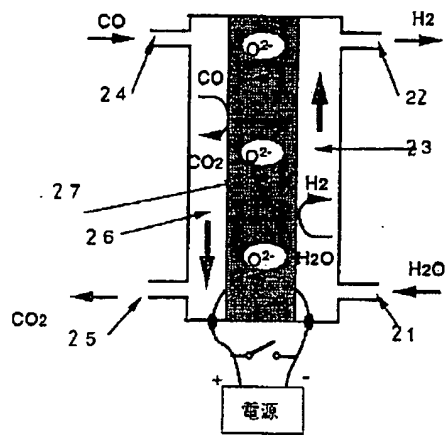
【図2】



(4)

特開平4-350188

【図3】



【図4】

